

Pigment preparation for anti-corrosive paints.

Patent number: EP0675173
Publication date: 1995-10-04
Inventor: GLAUSCH RALF DR (DE); REINHARD GEORG PROF DR (DE); JIRCIK RENATE (DE); RAMMELT URSULA DR (DE)
Applicant: MERCK PATENT GMBH (DE)
Classification:
- **International:** C09B67/00; C09D5/08; C09B67/00; C09D5/08; (IPC1-7): C09B67/00; C09D5/08
- **European:** C09B67/00F; C09B67/00V; C09D5/08B
Application number: EP19950104172 19950322
Priority number(s): DE19944411568 19940402

Also published as:

 US5735939 (A1)
 JP7278853 (A)
 EP0675173 (A3)
 DE4411568 (A1)
 EP0675173 (B1)

Cited documents:

 DD281427
 EP0587038
 XP002038813
 RO89434

[Report a data error here](#)**Abstract of EP0675173**

Pigment compsn. for anticorrosion paints comprises (by wt.) (i) 3-40% monomeric and/or polymeric, metal-free or metal-contg. chelate former (I) or (II); (ii) 3-40% platelet-forming material (A) and (iii) 25-80% OH-ion binding material (B); opt. also (iv) 5-65% conductive pigment (C). A and B are each aromatic or cycloaliphatic gps. (opt. contg. S,Se,O or N heteroatoms; opt. substd. by aryl, alkyl, halo or O,S or N contg. gps.); R1-R4 = H or alkyl; Me = Fe, Ni, Co, Mn, Bi, Sn, Zn or 2H. Also new are anticorrosion paints contg. these pigment compsns.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 675 173 A2**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 95104172.2

⑮ Int. Cl.⁶: **C09B 67/00, C09D 5/08**

⑭ Anmeldetag: 22.03.95

⑬ Priorität: 02.04.94 DE 4411568

⑯ Anmelder: MERCK PATENT GmbH
Frankfurter Strasse 250
D-64293 Darmstadt (DE)

⑭ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.10.95 Patentblatt 95/40

⑰ Erfinder: Glausch, Ralf, Dr.
Reuterallee 10
D-64297 Darmstadt (DE)
Erfinder: Reinhard, Georg, Prof. Dr.
Hauptstrasse 38
D-01097 Dresden (DE)
Erfinder: Jircik, Renate
Münzmeisterstrasse 6
D-01217 Dresden (DE)
Erfinder: Rammelt, Ursula, Dr.
Gelnitzstrasse 10
D-01217 Dresden (DE)

⑮ Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT

⑯ **Pigmentzubereitung für Korrosionsschutzanstrichstoffe.**

⑯ **Pigmentzubereitung für Korrosionsschutzanstrichstoffe, enthaltend**

- (i) 3-40 Masse-% einer monomeren und/oder polymeren, metallfreien oder metallhaltigen chelatbildenden Verbindung, vorzugsweise eines Phthalocyanins,
- (ii) 3-40 Masse-% eines plättchenförmigen Materials, vorzugsweise Glimmer und
- (iii) 25-80 Masse-% eines Hydroxylionen bindenden Materials, vorzugsweise eines Metaphosphates, Bi- oder Triphosphates.

In einer weiteren Ausführungsform enthält die Pigmentzubereitung zusätzlich 5-65 Masse-% eines leitfähigen Pigments.

EP 0 675 173 A2

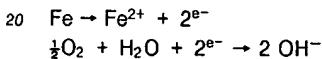
Die Erfindung betrifft blei- und chromatfreie Pigmentzubereitungen für die Formulierung von Korrosionsschutzanstrichstoffen.

Metallische Gegenstände können vor Korrosionen geschützt werden, indem sie mit einer metallischen, anorganischen oder organischen Schutzschicht überzogen werden. Insbesondere die organischen Schutzschichten werden zur Erhöhung ihres Korrosionsschutzvermögens mit speziellen Pigmenten und/oder Füllstoffen versehen. Dazu gehören Bleimennige, Zinkchromat, Zinkphosphat, Talcum, Graphit und Glimmer. Es werden aber auch organische Verbindungen als Korrosionsschutzpigmente allein oder in Kombination mit anorganischen Pigmenten und Füllstoffen eingesetzt. Solche organischen Verbindungen sind beispielsweise Benzidinphosphat, Benzidinmolybdat, Benzidinhexacyanoferrat, organische Phosphon- und Arsonsäuren und aromatische sowie aliphatische Karbonsäuren und deren Salze, wie Benzoate und Laureate.

Weiterhin sind als korrosionsvermindernde Stoffe zum Schutz metallischer Oberflächen monomere und polymere chelatbildende Verbindungen, wie zum Beispiel metallfreies oder metallhaltiges Tetraarylporphyrin oder Tetraazaannulen aus DD 281 427 bekannt.

Die hochwirksamen Blei- und Chromatpigmente können infolge ihrer toxischen oder karzinogenen Eigenschaften nicht mehr für den Korrosionsschutz eingesetzt werden. Die an ihrer Stelle bisher verwendeten Pigmente Zinkphosphat und Zinktetraborat besitzen nur eine vergleichsweise geringe Wirksamkeit.

Zinksalze bedürfen zunächst der Substratkorrosion, wie zum Beispiel bei Eisen:



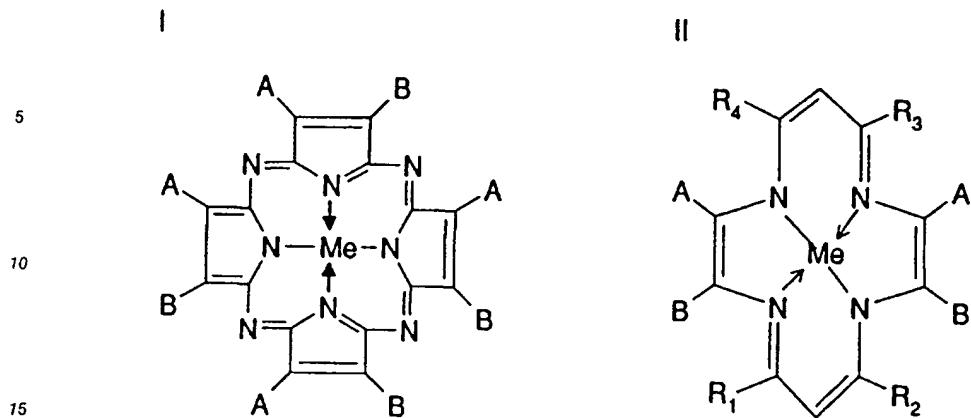
und sollen dann mit den entstandenen OH^- -Ionen basische, schwerlösliche Komplexe bilden. Diese sollen entweder auf der Substratoberfläche fest haften oder in Defekten einer Korrosionsschutzgrundierung ausgefällt werden und diese verstopfen. Das setzt voraus, daß einerseits das entsprechende Zinksalz in ausreichender Pigmentvolumenkonzentration vorhanden ist und nicht infolge seiner Wasserlöslichkeit inzwischen ausgewaschen wurde und andererseits keine anderen komplexbildenden Spezies in der Beschichtung oder dem angrenzenden korrosiven Medium vorhanden sind. Daher versagen die Zinksalzpigmente häufig bzw. sind in ihrer Wirkung den klassischen Aktivpigmenten Bleimennige und Zinkchromat deutlich unterlegen.

Es besteht deshalb ein Bedarf an blei- und chromatfreien Pigmenten oder Pigmentzubereitungen, die für Grundastriche auf korrosionsanfälligen Metallen verwendet werden können und eine Korrosionsschutzwirkung entfalten, die der Schutzwirkung von Blei- und Chromatpigmenten ebenbürtig ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Pigmentzubereitung bereitzustellen, die in Anstrichstoffformulierungen auf Basis üblicher Bindemittel einarbeitbar ist und als Grundierung auf den verschiedensten Metallsubstraten, insbesondere auf Eisenwerkstoffoberflächen, Korrosionsschutzeigenschaften besitzt, die mit der Schutzwirkung von Blei- und Chromatpigmenten vergleichbar ist. Diese Pigmentzubereitung soll nicht nur unter atmosphärischer Belastung, sondern auch in belüfteten wäßrigen Medien ausgeprägte Korrosionsschutzeigenschaften besitzen.

40 Diese Aufgabe wird gemäß der vorliegenden Erfindung durch eine Pigmentzubereitung gelöst, enthaltend

(i) 3-40 Masse-% einer monomeren und/oder polymeren, metallfreien oder metallhaltigen, Chelat-Komplex-Verbindung gemäß den allgemeinen Formeln I und II



worin

20	A und B	jeweils unabhängig voneinander einen aromatischen oder cycloaliphatischen Rest, der auch Heteroatome, wie S, Se, O und N, sowie Aryl-, Alkyl-, Halogen-, sauerstoff-, schwefel- oder stickstoffhaltige Gruppen als zusätzliche Substituenten enthalten kann,
	R ¹ , R ² , R ³ und R ⁴	H-Atome oder Alkylreste und
	Me	Fe, Ni, Co, Mn, Bi, Sn, Zn oder H ₂

25 bedeuten,
(ii) 3-40 Masse-% eines plättchenförmigen Materials und
(iii) 25-80 Masse-% eines Hydroxylionen bindenden Materials.
In einer weiteren Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Pigmentzubereitung zusätzlich 5-65

30 Die Einzelkomponenten ergänzen sich in den erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen jeweils zu 100 %

Als Chelat-Komplex-Verbindungen (i) werden die oben genannten, mit den allgemeinen Formeln I und II charakterisierten Verbindungen, vorzugsweise Phthalocyanine, Tetraarylporphyrine und Tetraazaannulene, eingesetzt. Unter den Phthalocyaninen sind Metallphthalocyanine und insbesondere Eisenphthalocyanin bevorzugt.

Dem Problem der durch das Metallphthalocyanin bedingten hohen Herstellungskosten kann dadurch begegnet werden, daß man diese Wirkkomponente auf leitfähige Trägermaterialien, wie oberflächenmodifizierten Glimmer und/oder Graphit, aufbringt und dadurch mit weit weniger der eigentlichen Wirksubstanz Metallphthalocyanin bei gleichem oder sogar verstärktem Korrosionsschutzeffekt auskommt.

40 Die Chelat-Komplex-Verbindungen sind in der erfahrungsgemäßen Pigmentzubereitung in einem Anteil von 3 bis 25 Masse-%, vorzugsweise 15 bis 25 Masse-%, enthalten. Die Chelat-Komplex-Verbindungen reduzieren Sauerstoff, der in Wasser gelöst über durchgängige Poren und Defekte in der Beschichtung bis zum Metallsubstrat vordringt, wodurch das freigelegte Metallsubstrat passiviert wird. Gleichzeitig entstehen durch die Reduktion des Sauerstoffs Hydroxylionen:

45 $C_6 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 167 \text{--} 1.2\text{M}$

Diese Hydroxylionen werden durch die Komponente (iii) der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitung erzeugt.

50 Als plättchenförmiges Material (ii) werden natürlicher oder synthetischer Glimmer und andere Schichtsilikate wie Talc, Kaolin, Sericit oder auch Glasflocken eingesetzt.

55 Bevorzugte plättchenförmige Materialien sind Glimmer und plättchenförmige Pigmente, die gemäß der internationalen Anmeldung PCT/EP92/02 351 hergestellt werden. Sie bestehen aus einer transparenten, anorganischen plättchenförmigen Matrix, vorzugsweise Siliciumdioxid. Die Matrix wird durch Verfestigung eines flüssigen Precursors auf einem endlosen Band hergestellt. In diese Matrix können noch zusätzliche Inhaltsstoffe eingearbeitet werden.

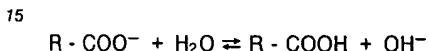
Die plättchenförmigen Materialien haben typischerweise eine Dicke zwischen 0,05 und 5 μm und insbesondere zwischen 0,2 und 2 μm . Die Ausdehnung in den beiden anderen Dimensionen beträgt

zwischen 1 und 250 μm und insbesondere zwischen 5 und 60 μm . Das Verhältnis der Ausdehnung in der Hauptdimension zur Dicke (aspect ratio) beträgt mehr als 3 und vorzugsweise mehr als 5.

In Vermischung mit dem plättchenförmigen Material ordnen sich die einzelnen Bestandteile der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitung in Anstrichstoffen gleichmäßig und vom Filmbildner fest umschlossen ein und führen zu Schichten hoher Barrierefunktion für den Antransport des korrosiven wäßrigen Mediums zur Metalloberfläche und den Abtransport der dann dort entstehenden Korrosionsprodukte nach außen.

Erfindungsgemäß werden als Hydroxylionen bindende Materialien (iii) Metaphosphate, Bi- und Triphosphate, Kieselgele, Silikate, Alumosilikate Calcit und alle schwerlöslichen Metallsalze, die schwerlösliche basische Salze oder Komplexverbindungen mit OH^- -Ionen bilden, eingesetzt. So wird beispielsweise aus $\text{Ca}[\text{SiO}_3]$ durch Aufnahme von Hydroxylionen $\text{Ca}_3(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ gebildet.

Weiterhin können solche Verbindungen verwendet werden, die an ihrer Oberfläche ein Puffersystem bilden, das den pH-Wert des angrenzenden, wäßrigen Mediums in den Bereich $6 \leq \text{pH} \leq 8,5$ fixiert, der für die Delamination organischer Beschichtungen auf Stahlsubstraten als ungefährlich gilt:



Bevorzugt wird Calciummetaphosphat verwendet, das die bei der Reduktion des Sauerstoffs entstehenden Hydroxylionen bindet.

20 Das Hydroxylionen bindende Material ist in der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitung in einem Anteil von 25 bis 80 Masse-%, vorzugsweise 40 bis 60 Masse-%, enthalten.

In einer weiteren Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Pigmentzubereitung zusätzlich 5 bis 65 Masse-%, vorzugsweise 15 bis 55 Masse-%, eines leitfähigen Pigmentes. Das leitfähige Pigment besteht entweder aus einem Trägermaterial, das mit einer leitfähigen Schicht überzogen ist oder das 25 Pigment wird allein durch das leitfähige Material gebildet, wie zum Beispiel im Falle von Ruß oder Graphit. Geeignete Trägermaterialien sind Glimmer, Bariumsulfat, Siliciumdioxid oder Titandioxid. Als leitfähige Schichten kommen Antimon dotiertes Zinnoxid, Halogen dotiertes Zinnoxid oder Aluminium dotiertes Zinkoxid in Frage. Diese leitfähigen Materialien können auch das Pigment allein bilden. Ein im Handel verfügbares leitfähiges Pigment ist beispielsweise Minatec®CM 30 von E. MERCK, Darmstadt. Es handelt 30 sich um einen mit Titandioxid beschichteten Glimmer, der mit einer Schicht aus Antimon dotiertem Zinnoxid überzogen ist.

Durch das leitfähige Pigment wird die für die katalysierte Sauerstoffreduktion erforderliche elektronische Leitfähigkeit der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitung besser gewährleistet.

35 Durch die Bindung der bei der Sauerstoffreduktion entstehenden Hydroxylionen wird eine Delamination der Beschichtung vom Metallsubstrat verhindert, so daß es nicht zu einer Unterfilmkorrosion, bei Eisenwerkstoffen als Unterrostung bezeichnet, kommt.

Die erfindungsgemäße Pigmentzubereitung wird aus den Einzelkomponenten mit den in der Pigment- und Anstrichmittelindustrie üblichen Maschinen, wie Sand- oder Perlühlen, Kugelmühlen und Walzenmühlen in praxisgerechter Mahlfeinheit hergestellt und in Anstrichformulierungen auf Basis üblicher Bindemittel 40 dispergiert. Es können aber auch die einzelnen Komponenten nacheinander im Bindemittel dispergiert werden. Derartige Bindemittel sind Alkydharze, Polyurethane, chlorierter Kautschuk oder Melaminharze, die in einer Menge von 35 bis 55 Masse-% in den Anstrichformulierungen enthalten sind.

Weitere Bestandteile sind in einer Menge von bis zu 2 Masse-% Sikkative und Hilfsstoffe, wie z.B. Dispersionsmittel, Verlaufsmittel, Antiabsetzmittel, Haftmittel oder Thixotropiermittel. Außerdem sind noch 45 Lösungsmittel in einem Anteil von 10 bis 20 Masse-% enthalten, die auf das jeweilige Bindemittel fachgemäß abgestimmt werden müssen. Übliche Lösungsmittel sind Butylacetat, Xylen und Paraffinkohlenwasserstoffgemische im Siedebereich von 120 bis 180 °C.

Die erfindungsgemäße Pigmentzubereitung wird für Anstrichformulierungen, die auf den verschiedensten Metallsubstraten, insbesondere auf Eisenwerkstoffoberflächen, als Grundierung appliziert werden, eingesetzt. Die Grundierung zeichnet sich nach Abschluß der Filmbildung unter atmosphärischer Belastung oder 50 Exposition in belüfteten wäßrigen Medien durch ausgeprägte Korrosionsschutz-eigenschaften aus.

Die erfindungsgemäße Pigmentzubereitung erfüllt alle Anforderungen, die an Pigmente für Korrosionsschutzgrundierungen gestellt werden.

Sie beeinträchtigt weder die Verlaufs- noch die Filmbildungseigenschaften des Anstrichstoffes und führt 55 stattdessen zu einer gleichmäßigen, auf Metallsubstraten festhaltenden und besonders alterungsbeständigen Schicht mit hoher Barrierefunktion; sie schränkt auch nicht die Überstreichbarkeit der erzeugten Grundierung für den Aufbau von Mehrfachschichtsystemen ein und ist vor allem in der Lage, das Metallsubstrat in Poren oder in durch mechanische Einflüsse entstandenen Defekten einer Beschichtung bei

Einwirkung wäßriger Medien zu passivieren und dadurch die Unterfilmkorrosion, bei Eisenwerkstoffen als Unterrostung bezeichnet, zu verhindern.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen ist es, daß sie auch in Anstrichstoffformulierungen, die Zinkphosphat enthalten, verwendet werden können und die damit hergestellten Grundierungen in ihren Korrosionsschutzeigenschaften sogar den mit Zinkchromat pigmentierten deutlich überlegen sind.

Erfindungsgemäße Pigmentzubereitungen wurden in Bindemittelsysteme nach in der Lackindustrie üblichen Misch- und Dispergierverfahren eingearbeitet, wobei die Kornfeinheit unter 20 µm lag. Durch die für das jeweilige Bindemittel geeigneten Verdünnungsmittel erhielten die Anstrichstoffe mit den erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen die zur Verarbeitung erforderliche Viskosität. Diese Verdünnungsmittel, üblicherweise handelt es sich um Butylacetat, Xylen und Paraffinkohlenwasserstoffe im Siedebereich von 120 bis 180 °C kann der Fachmann den Lackrohstofftabellen von Karsten, verlegt im Vincentz-Verlag, entnehmen. Auf diese Weise wurden fünf Anstrichstoffe hergestellt, mit denen Probebleche aus einem Massenstahl beschichtet wurden. Diese Probebleche wurden folgenden Prüfungen unterzogen, wobei gleichzeitig ein Vergleich mit zwei Referenzsystemen, einem Zinkphosphat- und einem Zinkchromathaltigen Anstrich, erfolgte:

- a) Freibewitterung nach DIN 53166
- b) MACHU-Test, Wechselbeanspruchung nach 8 h Tauchen in eine Lösung aus 50 g NaCl, 10 ml Eisessig, 5 g 30 %ige Wasserstoffperoxidlösung je Liter dest. Wasser (täglich frisch) bei 40 °C und 16 h Exposition in trockener Luft bei Zimmertemperatur je Zyklus
- c) Wechselklimatest nach VDA 621-415

Ergebnisse der Korrosionsschutzprüfungen

- a) Freibewitterung nach DIN 53166
- Nach einer Auslagerungszeit von 12 Monaten ist der eingebrachte Ritz bei den durch das Referenzsystem I oder II beschichteten Proben in einem Umfeld von 2 bis 3 mm Breite dicht von kleinen Blasen umgeben, während bei allen Beschichtungen die mit den erfindungsgemäßen Pigmentkombinationen noch keine Blasenbildung aufgetreten ist.
- b) MACHU-Test (8 Zyklen)
- Beurteilt wurde der Blasengrad der Beschichtungen nach DIN 53209 und der korrodierte Flächenanteil bezogen auf die Gesamtfläche nachdem die Beschichtung nach 8 Zyklen Belastung abgelöst worden war:

Beschichtung	Blasengrad	Anteil korrodiert Fläche in %
Referenzsystem I	m ³ /g ³	42
Referenzsystem II	m ⁴ /g ⁴	60
Beispiel 1	0/0	< 1
Beispiel 2	0/0	< 1
Beispiel 3	m ¹ /g ¹	< 1
Beispiel 4	0/0	< 1
Beispiel 5	m ¹ /g ¹	ca. 1

c) Wechselklimatest nach VDA 621-415
Nach 9 Zyklen Wechselklimbeanspruchung zeigen die Referenzsysteme eine stellenweise bis zu 3 mm fortgeschritten Unterrostung am Ritz, während sich dieser Vorgang an den erfindungsgemäßen Proben noch nicht eindeutig fixieren lässt (< 1 mm).

Die Ergebnisse zeigen, daß die mit den erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen hergestellten Schutzanstriche auf Eisenwerkstoffoberflächen im Vergleich zu den Referenzsystemen einen deutlich besseren Schutz gegen Korrosion bewirken, obwohl Referenzsystem II ein hochwirksames Chromatpigment enthält.

Die komplette Offenbarung aller vor- und nachstehend aufgeführten Anmeldungen, Patente und Veröffentlichungen ist durch Bezugnahme in dieser Anmeldung enthalten.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken.

Beispiel 1

5	Eisenphthalocyanin	6,3 Masse-%
	Minatec 30 CM	6,3 Masse-%
	Glimmer	3,1 Masse-%
	Ca-m-Phosphat	12,6 Masse-%
	Zinkphosphat (Hopeit)	6,3 Masse-%
10	Harzlösung, 60%ig in Xylen (luft- und wärmetrocknendes kurzöliges Alkydharz)	48,8 Masse-%
	Lösungsmittel	15,1 Masse-%
	Sikkative und Hilfsstoffe	1,5 Masse-%

Beispiel 2

20	Eisenphthalocyanin	4,4 Masse-%
	Glimmer	4,4 Masse-%
	Ca-m-Phosphat	17,5 Masse-%
	Zn-m-Phosphat	8,7 Masse-%
	Harzlösung, 60%ig in Xylen (luft- und wärmetrocknendes kurzöliges Alkydharz)	48,7 Masse-%
	Lösungsmittel	14,6 Masse-%
25	Sikkative und Hilfsstoffe	1,7 Masse-%

Beispiel 3

30	Eisenphthalocyanin	6,05 Masse-%
	Minatec 30 CM	6,07 Masse-%
	Glimmer	2,99 Masse-%
	Ca-m-Phosphat	15,09 Masse-%
	Zinkweiß	6,05 Masse-%
35	Harzlösung wie Beispiel 1	47,82 Masse-%
	Lösungsmittel	14,36 Masse-%
	Sikkative und Hilfsstoffe	1,57 Masse-%

40

Beispiel 4

45	Eisenphthalocyanin	5,68 Masse-%
	Minatec 30 CM	5,68 Masse-%
	Glimmer	2,82 Masse-%
	Ca-m-Phosphat	17,00 Masse-%
	Zn-Tetraborat	2,81 Masse-%
50	Harzlösung wie Beispiel 1	49,51 Masse-%
	Lösungsmittel	14,86 Masse-%
	Sikkative und Hilfsstoffe	1,64 Masse-%

55

Beispiel 5

5	Eisenphthalocyanin Minatec 30 CM Glimmer Ca-m-Phosphat Zinkphosphat 10 Harzlösung Plexigum PM 685 (Acrylharz in Xylen) Lösungsmittel Sikkative und Hilfsstoffe	7,13 Masse-% 7,14 Masse-% 3,56 Masse-% 14,26 Masse-% 7,10 Masse-% 42,47 Masse-% 17,51 Masse-% 0,83 Masse-%
---	--	---

15 Vergleichsbeispiel 1

20	Zinkphosphat Zinkweiß (Zinkoxid) Mikrotalkum N Bayferrox 140 (Eisenoxidrot) Blanc fixe Harzlösung wie Beispiel 1 Lösungsmittel Sikkative und Hilfsstoffe	7,20 Masse-% 11,63 Masse-% 6,19 Masse-% 13,36 Masse-% 6,19 Masse-% 41,64 Masse-% 12,5 Masse-% 1,29 Masse-%
25		

Vergleichsbeispiel 2

30	Zinkgelb (Zinkchromat) Zinkweiß Mikrotalkum AT 1 Bayferrox 140 Blanc fixe Harzlösung wie Beispiel 1 Lösungsmittel Sikkative und Hilfsstoffe	7,63 Masse-% 11,63 Masse-% 6,19 Masse-% 13,36 Masse-% 6,19 Masse-% 41,21 Masse-% 12,5 Masse-% 1,29 Masse-%
35		
40		

Beispiel 6

45 Eine auf Aluminium und feuerverzinktem Stahluntergrund hergestellte Beschichtung mit einer Formulierung gemäß Ausführungsbeispiel 5 (zweischichtig mit 80 µm Gesamtschichtdicke) zeigt nach 12 Monaten Freibewitterung gemäß DIN 53166 weder in der Nähe des Ritzes noch auf der sonstigen Probenfläche Blasen- oder Enthaftungerscheinungen. Die gute Haftung wird durch Prüfung nach der Abreißmethode belegt:

50 - ohne Wasserbeanspruchung 4...7 MPa
- nach 9 d Dauertauchen in dest. Wasser 5...12 MPa,

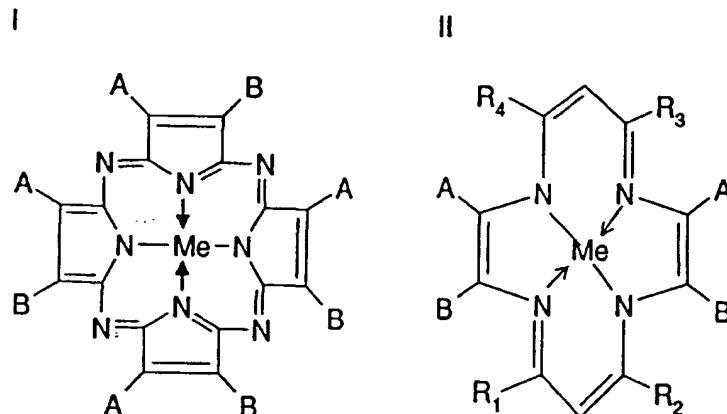
wobei der Bruch überwiegend nicht an der Phasengrenze Substrat/Beschichtung, sondern innerhalb der Beschichtung erfolgt (Kohäsionsbruch). Anstrichstoffe mit den erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen sind folglich nicht nur zur Anwendung für Eisenwerkstoffe, sondern bei Wahl eines geeigneten Bindemittels 55 auch für andere korrodierende Metalle zum Zwecke eines wirksamen Korrosionsschutzes einsetzbar.

Patentansprüche

1. Pigmentzubereitung für Korrosionsschutzanstrichstoffe, enthaltend

(i) 3-40 Masse-% einer monomeren und/oder polymeren, metallfreien oder metallhaltigen chelatbildenden Verbindung gemäß den allgemeinen Formeln I und II

5



25

worin

A und B

jeweils unabhängig voneinander einen aromatischen oder cycloaliphatischen Rest, der auch Heteroatome, wie S, Se, O und N, sowie Aryl-, Alkyl-, Halogen-, sauerstoff-, schwefel- oder stickstoffhaltige Gruppen als zusätzliche Substituenten enthalten kann,

30

R¹, R², R³ und R⁴

H-Atome oder Alkylreste und

Me

Fe, Ni, Co, Mn, Bi, Sn, Zn oder H₂

bedeuten,

(ii) 3-40 Masse-% eines plättchenförmigen Materials und

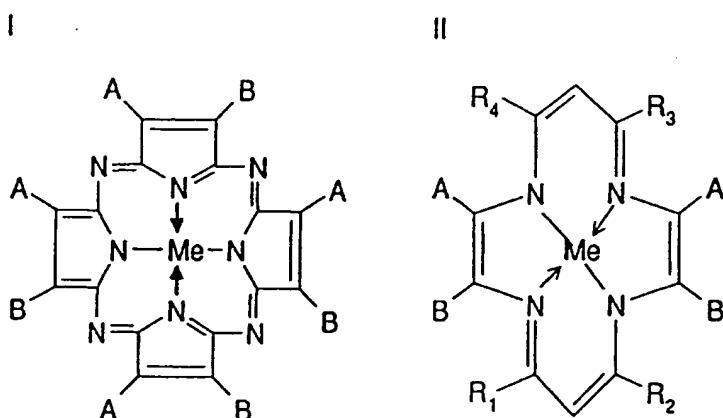
(iii) 25-80 Masse-% eines Hydroxylionen bindenden Materials.

35

2. Pigmentzubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie

(i) 3-40 Masse-% einer monomeren und/oder polymeren, metallfreien oder metallhaltigen chelatbildenden Verbindung gemäß den allgemeinen Formeln I und II

40



worin

A und B jeweils unabhängig voneinander einen aromatischen oder cycloaliphatischen Rest, der auch Heteroatome, wie S, Se, O und N, sowie Aryl-, Alkyl-, Halogen-, sauerstoff-, schwefel- oder stickstoffhaltige Gruppen als zusätzliche Substituenten enthalten kann,

5 R¹, R², R³ und R⁴ H-Atome oder Alkylreste und
Me Fe, Ni, Co, Mn, Bi, Sn, Zn oder H₂

bedeuten,

(ii) 3-40 Masse-% eines plättchenförmigen Materials,

(iii) 25-80 Masse-% eines Hydroxylionen bindenden Materials und zusätzlich

10 (iv) 5-65 Masse-% eines leitfähigen Pigmentes enthält.

3. Pigmentzubereitung nach mindestens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die chelatbildende Verbindung ein Phthalocyanin ist.

15 4. Pigmentzubereitung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Phthalocyanin ein Metallphthalocyanin ist.

5. Pigmentzubereitung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallphthalocyanin ein Eisenphthalocyanin ist.

20 6. Pigmentzubereitung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das plättchenförmige Material ein Schichtsilikat, Glas oder Siliciumdioxid ist.

7. Pigmentzubereitung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Schichtsilikat natürlicher oder synthetischer Glimmer ist.

25 8. Pigmentzubereitung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydroxylionen bindende Material ein Metaphosphat, Bi- oder Triphosphat ist.

9. Verwendung der Pigmentzubereitung nach den Ansprüchen 1 bis 8 für Korrosionsschutzgrundierungen.

30 10. Korrosionsschutzanstrichstoff, enthaltend die Pigmentzubereitung nach den Ansprüchen 1 bis 8.

35

40

45

50

55